



# Studies on Graphene Electrodes for Organic Light-emitting Diodes Application

著者	申 眞旭
number	62
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第5477号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/00124915">http://hdl.handle.net/10097/00124915</a>

氏 名	申 眞旭 Jin-Wook Shin
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成30年3月27日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻
学 位 論 文 題 目	Studies on Graphene Electrodes for Organic Light-emitting Diodes Application (有機発光ダイオード用グラフェン電極の研究)
指 導 教 員	東北大学教授 末光 眞希
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 末光 眞希 東北大学教授 佐藤 茂雄 東北大学教授 金子 俊郎

## 論 文 内 容 要 旨

Graphene has been intensively investigated as a material for components used in optoelectronic applications such as transparent electrodes, sensors, solar cells, and transistors, due to its outstanding transport and optical properties centered on its ultrahigh electron mobility and optical transparency. Its high mechanical compliance further opens applications for flexible devices. A number of research projects have focused on the development of graphene as a flexible transparent electrode material for OLED technologies to replace the brittle indium tin oxide (ITO) used in conventional electrodes. Despite these efforts, various challenges still remain to be overcome in the use of graphene in flexible OLEDs. The major issues are the degradation in efficiency, caused by reduced light extraction and substantial light absorption within graphene, and the difficulty in achieving residue free graphene film pixel arrays with sufficient geometrical precision in large scale. This study aims to solve these two problems.

To overcome the efficiency issue, an internal random scattering layer has been introduced to extract the light produced in the organic layer. Also, the number of layers in the graphene electrode has been reduced to minimize the light absorption within the graphene layers as shown in Fig. 1. Electrically, the graphene-OLEDs with and without the scattering layer exhibited similar current density ( $J$ )-voltage ( $V$ ) characteristics with low leakage current levels and on/off current ratios higher than  $10^8$  (Fig 2(a) and (b)). This high electrical stability is ascribed to the low surface roughness of the scattering layer ( $R_a \sim 0.4$  nm) after the planarization process (Fig 1(c)). Optically, the introduction of the scattering layer between the substrate and the single layer-graphene anode was found to enhance the external quantum efficiency (EQE) and luminous efficacy (LE) by more than 50% (Fig. 2(c)). This improvement is due to the scattering effect and the reduction in the optical absorption of the graphene anode in OLED. As a result, we succeeded in the

fabrication of graphene-OLEDs having efficiencies comparable to those of conventional OLEDs with oxide anodes. Furthermore, the angular electroluminescence (EL) spectrum variations were stabilized, which is difficult to achieve using the conventional OLEDs with microcavity designs.

To overcome the patterning issue, a new method, the liquid bridge treatment, has been developed to improve the adhesion of graphene on the substrate. The weak adhesion of graphene against the supporting layers was found to impede the formation of accurate graphene pattern by causing damages to graphene during the photolithographic patterning process. Using the new method, the effective adhesion energy of the graphene film was improved by a factor of around two as compared to that of pristine graphene film as shown in Fig. 3. By combining the photolithographic patterning with this liquid bridge treatment, an accurate patterning with sufficient dimensional precision and without surface contaminants has been realized. Also, the OLED using the graphene electrode patterned with this method exhibited a stable electrical and optical performance (Fig. 3(a) and (b)). A two-color graphene-OLED panel has been successfully demonstrated on a glass substrate (Fig. 3(c)) and a flexible graphene-OLED panel on a polyimide film as well. Graphene pixel was defined by the new patterning process, which yielded the pixel size of  $170 \times 250 \mu\text{m}^2$  for both of the devices.

We believe that our result is an important precursor toward graphene-OLED applications. Our results strongly suggest direct applications of graphene not only in conventional displays but also in flexible and/or stretchable displays which require thin and highly flexible electrodes.

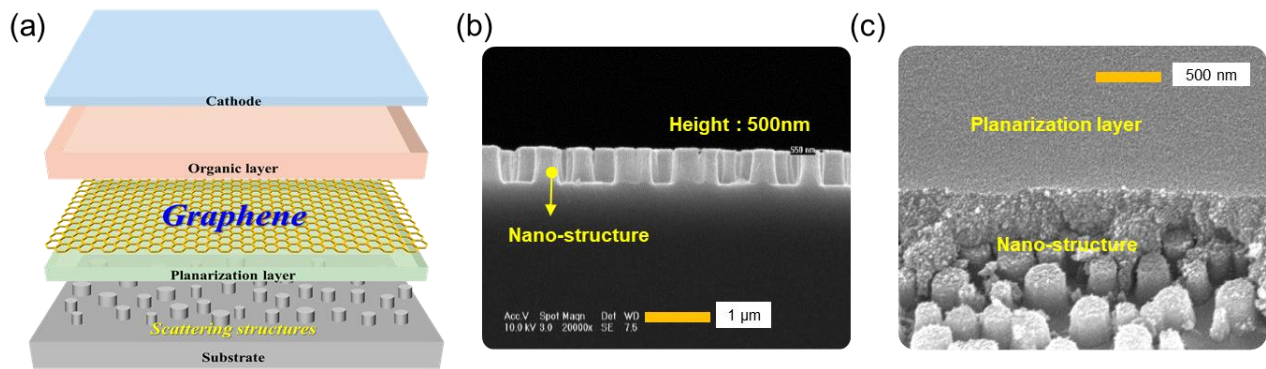


Fig.1 Schematic of graphene-OLED with the scattering layer (a), SEM image of the nanostructure without (b) and with (c) the planarization layer.

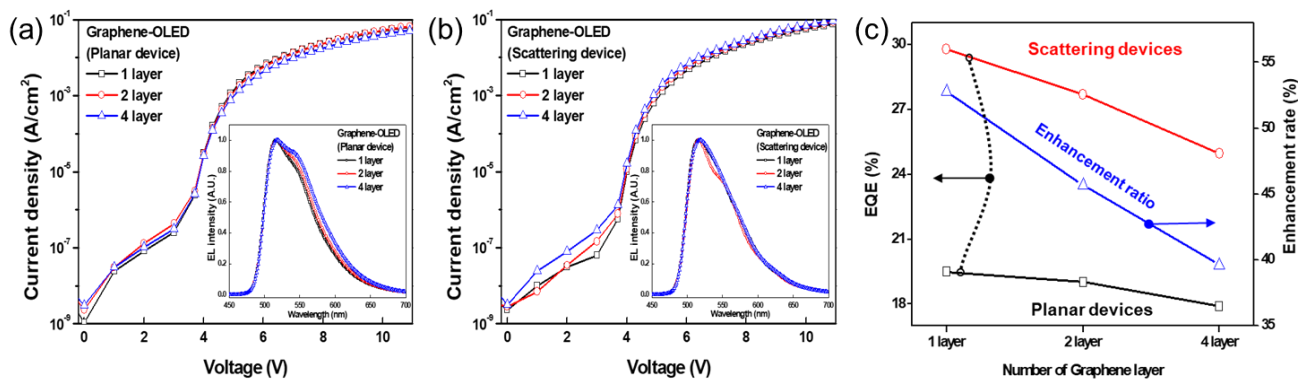


Fig.2 Comparison of electrical, optical and efficiency characteristics of graphene-OLED with and without the scattering layer;  $J$ - $V$  characteristics and EL spectra [(a) and (b)], and EQE (c). The number of graphene layers was varied as one, two, and four.

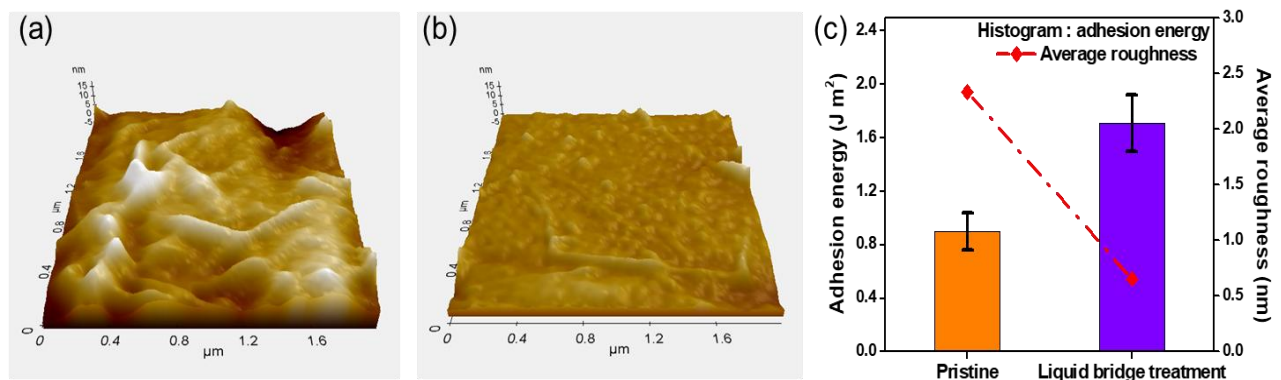


Fig.3 Surface morphology of graphene film before (a) and after (b) the liquid bridge treatment. Its effective adhesion energy (histogram) and the average surface roughness (diamonds) are shown in (c).

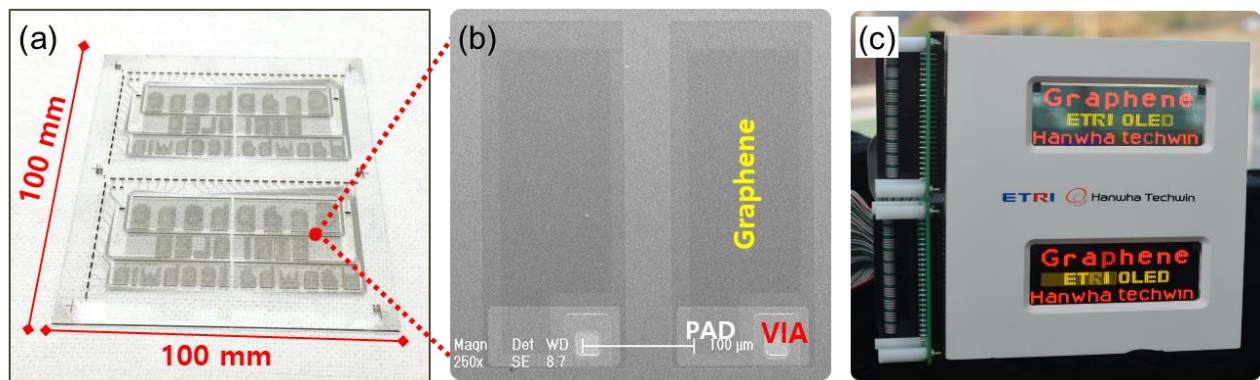


Fig.4 (a) Actual image of the fabricated backplane OLED with graphene film pixels. (b) A SEM image of the graphene film pixel including the electrical pad, via hole and addressing metal line. (c) Two-color OLED with pixelated graphene films as the transparent electrode.

# 論文審査結果の要旨

高いキャリア移動度、高い光学的透明性、高い機械強度を有するグラフェンは次世代有機発光ダイオード（OLED）用フレキシブル透明電極材料として幅広い注目を集めている。本研究では従来型グラフェン透明電極に残存する（１）光学効率の劣化現象の改善、及び（２）パターニングプロセスにおけるグラフェン品質劣化防止、の二大課題に取り組んだ。本論文は、その研究成果をまとめたもので、全文 6 章より成る。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、従来型グラフェン透明電極を用いて OLED を作製し、OLED の光学的、電気的評価技術を確立している。従来型グラフェン透明電極では、これまでの ITO 透明電極と比較して外部量子効率（EQE）が約 20% 低下すること、及びその原因はグラフェン電極の反射率の低さに由来するマイクロキャビティ効果の低下にあることを明らかにし、光学的取り出し効率の向上ならびにグラフェン層での光吸収の低減がグラフェン透明電極 OLED 開発の鍵を握ることを述べている。これは重要な指針である。

第 3 章では、前章で指摘した方針に基づき、グラフェン陽極と基板の間に光学散乱層を導入し、かつグラフェン層数を極小化し単原子層とすることにより、外部量子効率と発光効率をそれぞれ約 50% 増大させることに成功した結果について述べている。マイクロキャビティ効果を用いずに光学的取り出し効率を向上させた結果、発光効率が視野角依存性をほとんど持たない安定動作を示した。これはきわめて有用な成果である。

第 4 章では、ディスプレイの大量生産に必要なグラフェン電極の精密パターニング技術の開発について述べている。グラフェンと基板間のファンデアワールス力による密着性が弱いことがフォトリソグラフィ工程中にグラフェン品質劣化をもたらすことに注目し、液体架橋法という新技術とフォトリソグラフィを組み合わせることによりグラフェンの基板密着性を向上させ、表面汚染のない精密パターニングの実現に成功している。これはきわめて有用な成果である。

第 5 章は、第 4 章までに述べた新技術を統合し、2 色フレキシブル OLED ディスプレイを作製した結果について述べている。表面汚染を伴うことなくピクセルサイズ  $170 \times 300 \mu\text{m}^2$  の精密な位置制御に成功し、フレキシブル OLED の安定動作を確認している。

第 6 章は結論である。

以上要するに本論文は、OLED 用グラフェン透明電極材料の課題であった（１）光学効率の劣化現象の改善、及び（２）パターニングプロセスにおけるグラフェン品質劣化防止を、光学散乱層の導入、グラフェン層数の極小化、および液体架橋法の導入によって解決した成果をとりまとめたものであり、電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。